

DB32

江 苏 省 地 方 标 准

DB 32/T 4032—2021

土壤和沉积物 锂、铌、锡、铋的测定 电 感耦合等离子体质谱法

Soil and sediment—Determination of lithium, niobium, tin and bismuth—Inductively
coupled plasma mass spectrometry

2021 – 05 – 14 发布

2021 – 06 – 14 实施

江苏省市场监督管理局 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 原理 1

5 试剂和材料 1

6 仪器和设备 2

7 样品 3

8 分析步骤 3

9 结果计算与表示 4

10 精密度 5

11 其他 5

12 质量保证和质量控制 5

13 废物处理 6

14 注意事项 6

附录 A （资料性附录） 仪器参考条件..... 7

附录 B （资料性附录） 标准溶液系列质量浓度..... 9

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由南京海关提出。

本文件由江苏省土壤修复标准化技术委员会归口。

本文件起草单位：南京海关动植物与食品检测中心、江苏省机构编制统计和信息化管理中心。

本文件主要起草人：王雪婷、王毅谦、陈雷、狄伟、曹广雨、李静静、姜珊、韩燃、沈伟健、丁涛。

土壤和沉积物 锂、铍、锡、铋的测定 电感耦合等离子体质谱法

警告：实验中使用的高氯酸、硝酸具有强氧化性和腐蚀性，盐酸、氢氟酸具有强挥发性和强腐蚀性，试剂配制和样品消解应在通风橱内进行；操作时应按要求佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或接触皮肤和衣物。

1 范围

本文件规定了测定土壤和沉积物中锂、铍、锡和铋的电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）。
本文件适用于土壤和沉积物中锂、铍、锡和铋的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.3 海洋监测规范 第3部分：样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

HJ 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

3 术语和定义

GB 17378.3、GB 17378.5、HJ/T 166、HJ 494、HJ 613界定的术语和定义适用于本文件。

4 原理

试样经消解后，由电感耦合等离子体质谱仪测定，以元素特定质量数（质荷比， m/z ）定性，采用内标法，以待测元素质谱信号与内标元素质谱信号的强度比与待测元素的浓度成正比进行定量分析。

5 试剂和材料

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，实验用水为GB/T 6682规定的一级水。

5.1 试剂

5.1.1 氢氟酸（HF）：优级纯或更高纯度。

5.1.2 硝酸（HNO₃）：优级纯或更高纯度。

5.1.3 高氯酸 (HClO_4)：优级纯或更高纯度。

5.1.4 盐酸 (HCl)：优级纯或更高纯度。

5.2 试剂配制

5.2.1 硝酸溶液：2+98 (v+v)，用 (5.1.2) 配制。

5.2.2 硝酸溶液：5+95 (v+v)，用 (5.1.2) 配制。

5.2.3 盐酸溶液：1+5 (v+v)，用 (5.1.4) 配制。

5.3 标准溶液

5.3.1 单元素标准贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

锂、铍、锡和铋，采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素标准贮备液。

5.3.2 内标元素贮备液： $\rho = 1000 \text{ mg/L}$ 。

铈、铟、铪和铪，采用经国家认证并授予标准物质证书的单元素或多元素内标标准贮备液。

5.3.3 单元素标准储备液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

用硝酸溶液 (5.2.1) 稀释单元素标准贮备液 (5.3.1) 配制。

5.3.4 多元素混合标准使用液。

用硝酸溶液 (5.2.1) 稀释单元素标准贮备液 (5.3.1) 或单元素标准储备液 (5.3.3) 配制成多元素混合标准使用液。按实际需要浓度进行混合配制。

5.3.5 内标元素储备液： $\rho = 10.0 \text{ mg/L}$ 。

用硝酸溶液 (5.2.2) 稀释内标元素贮备液 (5.3.2) 配制。

5.3.6 内标元素使用液

取适量内标元素储备液 (5.3.5)，用硝酸溶液 (5.2.2) 配制成合适浓度的内标元素使用液。

5.4 材料

5.4.1 仪器调谐液：以仪器生产商推荐的调谐液为准，不同生产商仪器可能略有不同，如可选用含有铯、钴、锂、镁、铟和钇元素的溶液为质谱仪的调谐溶液。

5.4.2 载气：氩气，纯度 $\geq 99.995\%$ 。

5.4.3 碰撞气：氦气，纯度 $\geq 99.995\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS)。

6.2 天平：感量为 0.1 mg 。

6.3 石墨电热消解仪：温控精度 $\pm 5^\circ\text{C}$ ，最高温度可设定至 200°C 。

6.4 聚四氟乙烯消解管：50 mL。

6.5 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集与保存

土壤样品按照HJ/T 166的相关要求进行采集和保存；沉积物样品按照GB 17378.3或HJ 494的相关要求进行采集和保存。样品采集、运输和保存过程应避免沾污和待测元素损失。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），按照HJ/T 166和GB 17378.5的要求，将采集的样品在实验室中风干、破碎、过筛，保存备用。样品的制备过程应避免沾污和待测元素损失。

7.3 水分的测定

土壤样品干物质含量按照HJ 613测定；沉积物样品含水率按照GB 17378.5测定。

7.4 试样的制备

准确称取0.1 g（精确至0.1 mg）的待测样品于聚四氟乙烯消解管中，用水润湿后依次加入4 mL氢氟酸（5.1.1）、6 mL硝酸（5.1.2）和1 mL高氯酸（5.1.3），于通风橱内石墨电热消解仪上120 °C加热90 min、140 °C加热60 min，稍冷，加入2 mL氢氟酸（5.1.1）和2 mL硝酸（5.1.2）于160 °C石墨电热消解仪中消解至内容物呈不流动的液珠状（趁热观察）。加入1 mL盐酸溶液（5.2.3），温热溶解可溶性残渣，全量转移至50 mL容量瓶中，用硝酸溶液（5.2.1）定容至刻度，混匀。静置后，取上清液进行测定。

注1：土壤和沉积物样品种类复杂，基体差异较大，在消解时视消解情况，可适当补加硝酸、高氯酸等酸，调整消解温度和时间等条件。

注2：视样品实际情况，试样定容体积可适当调整。

7.5 空白试样的制备

不加样品，按照7.4相同步骤制备空白试样。

8 分析步骤

8.1 仪器调谐

点燃等离子体后，仪器预热稳定30 min。用质谱仪调谐液（5.4.1）对仪器的灵敏度、氧化物和双电荷进行调谐，在仪器的灵敏度、氧化物和双电荷满足要求的条件下，质谱仪给出的调谐液中所含元素信号强度的相对标准偏差应 $\leq 5\%$ 。在涵盖待测元素的质量范围内进行质量校正和分辨率校验，如质量校正结果与真实值差值超过 ± 0.1 amu或调谐元素信号的分辨率在10%峰高处所对应的峰宽超过0.6 amu~0.8 amu的范围，应按照仪器使用说明对质谱仪进行校正。

8.2 仪器参考条件

8.2.1 仪器操作条件：仪器操作条件参见附录 A 表 A.1；多原子离子干扰参见附录 A 表 A.2；元素分析模式参见附录 A 表 A.3。

8.2.2 测定参考条件：在调谐仪器达到测定要求后，编辑测定方法，根据待测元素的性质选择相应的内标元素，待测元素和内标元素的质荷比（ m/z ）参见附录 A 表 A.4。

8.3 标准曲线的制作

分别移取一定体积的多元素标准使用液（5.3.4）于同一组50 mL容量瓶中，用硝酸溶液（5.2.1）稀释定容至刻度，混匀。以硝酸溶液（5.2.1）作为标准系列的最低浓度点，另制备至少5个浓度点的标准系列。标准系列参考浓度见附录B表B.1。内标元素使用液（5.3.6）由蠕动泵在线加入，参考浓度见附录B中B.2。以各元素的质量浓度为横坐标，对应的响应值和内标响应值的比值为纵坐标，建立标准曲线。标准曲线的浓度范围可根据测定的实际需要进行调整。

8.4 试样的测定

每个试样测定前，用硝酸溶液（5.2.1）冲洗系统直至信号降至最低，待分析信号稳定后开始测定。按照与建立标准曲线（8.3）相同的仪器参考条件和操作步骤进行试样的测定。若试样中待测目标元素浓度超出标准曲线范围，须经稀释后重新测定，稀释液使用硝酸溶液（5.2.1），稀释倍数为 f 。

8.5 空白试样的测定

按照与试样的测定（8.4）相同的仪器参考条件和操作步骤测定空白试样。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 土壤中锂、铈、锡和铋的质量分数 ω_i (mg/kg)，按照公式（1）进行计算：

$$\omega_i = \frac{(\rho_i - \rho_{0i}) \times V \times f}{m \times W_{dm}} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中： ω_i ——土壤中元素的质量分数，mg/kg；

ρ_i ——试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{0i} ——空白试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——消解后试样的定容体积，mL；

f ——试样稀释倍数；

m ——土壤样品的称样量，g；

W_{dm} ——土壤样品的干物质含量，%。

9.1.2 沉积物中锂、铈、锡和铋的质量分数 ω_i (mg/kg)，按照公式（2）进行计算：

$$\omega_i = \frac{(\rho_i - \rho_{0i}) \times V \times f}{m \times (1 - W_{H_2O})} \times 10^{-3} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中： ω_i ——沉积物中元素的质量分数，mg/kg；

ρ_i ——试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

ρ_{0i} ——空白试样中元素的质量浓度， $\mu\text{g/L}$ ；

V ——消解后试样的定容体积，mL；

f ——试样稀释倍数；

m ——沉积物样品的称样量，g；
 W_{H_2O} ——沉积物样品的含水率，%。

9.2 结果表示

测定结果小数位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度

在95%置信区间下，同一实验室、同一操作者使用相同设备，按本文件的测试方法，在短时间内对同一样品相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于这两个测定值的算术平均值的10%。

11 其他

当取样量为0.1 g，消解后定容体积为50 mL时，各金属元素的方法检出限和测定下限见表1。

表1 方法检出限和测定下限（mg/kg）

元素	锂	铌	锡	铋
方法检出限	0.4	0.1	0.2	0.04
测定下限	1.6	0.4	0.8	0.16

12 质量保证和质量控制

12.1 每批样品至少做 2 个空白试样，其测定结果均应低于测定下限。

12.2 每次分析应建立标准曲线，其相关系数应大于 0.999。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品，应分析一个标准曲线中间浓度点，其测定结果与实际浓度值的相对偏差应≤10%，否则应查找原因或重新建立标准曲线。每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）样品分析完毕后，应进行一次标准曲线零点分析，其测定结果与实际浓度值的相对偏差应≤30%。

12.3 每批次样品至少按 10%的比例进行平行双样测定，样品数量少于 10 个时，应至少测定一个平行双样。平行双样测定结果的相对偏差应≤20%。

12.4 每批样品至少分析 1 个有证标准物质，测定结果应在其给出的不确定度范围内。

12.5 ICP-MS 对试剂纯度要求较高，应使用纯度高的试剂，且每批次试剂须通过空白实验检验，试剂空白值不得大于方法检出限。同一批次样品应使用同一批次实验用水，实验用水应进行空白实验，空白值不得大于方法检出限。

12.6 每次分析应测定内标回收率，内标回收率值应介于 70%~130%，否则说明仪器发生漂移或有干扰产生，应查找原因后重新分析。

13 废物处理

实验过程中产生的废液和废物，应置于密闭容器中分类保管，委托有资质的单位处理。

14 注意事项

14.1 实验所用的消解管及玻璃器皿须使用（1+4）硝酸溶液浸泡 24 h，依次用自来水和实验用水洗净后方可使用。

14.2 为保证仪器的稳定性和实验的准确性，应参照仪器说明书，定期或测定一定数量样品后对仪器的雾化器、矩管、采样锥和截取锥进行清洗。

附 录 A
(资料性附录)
仪器参考条件

A.1 仪器操作参考条件见表A.1。

表A.1 电感耦合等离子体质谱仪操作参考条件

参数名称	参数	参数名称	参数
射频功率	1500 W	雾化器	高盐/同心雾化器
等离子气流量	15 L/min	采样锥/截取锥	镍/铂锥
载气流量	0.80 L/min	采样深度	8 mm~10 mm
辅助气流量	0.40 L/min	分析模式	碰撞反应池
氦气流量	4.5 mL/min	蠕动泵转速	0.3 r/s
雾化室温度	2 °C	积分时间	0.3 s
重复次数	3 次	每峰测定点数	3 个

A.2 常见多原子离子干扰参考表A.2。

表A.2 常见多原子离子干扰

受干扰元素	质量数	多原子离子
锂 (Li)	7	N ⁺⁺ 、LiH
铌 (Nb)	93	NiCl、W ⁺⁺ 、FeCl、ZrH、MoH、CrAr、SeO、Os ⁺⁺ 、TiTi
锡 (Sn)	118	CoCo、NiNi、RuO、SeAr、BrCl、KrCl、SnH、PdO
铋 (Bi)	209	TmAr、IrO、PbH、YbCl、PdPd

注：在仪器配备碰撞反应池的条件下，选用碰撞反应池技术可有效消除干扰。

A.3 元素分析模式参考表A.3。

表A.3 元素分析模式参考表

序号	元素名称	元素符号	分析模式
1	锂	Li	普通/碰撞反应池
2	铌	Nb	碰撞反应池
3	锡	Sn	碰撞反应池
4	铋	Bi	普通/碰撞反应池

A.4 待测元素和内标元素同位素 (m/z) 的选择参考表A.4。

表A.4 待测元素推荐选择的同位素和内标元素

序号	元素名称	元素符号	m/z	内标
1	锂	Li	7	$^{103}\text{Rh}/^{115}\text{In}$
2	铌	Nb	93	$^{103}\text{Rh}/^{185}\text{Re}$
3	锡	Sn	118	$^{103}\text{Rh}/^{185}\text{Re}$
4	铋	Bi	209	$^{103}\text{Rh}/^{193}\text{Ir}$

附 录 B
(资料性附录)
标准溶液系列质量浓度

B.1 元素标准溶液系列质量浓度参考表B.1。

表B.1 元素标准溶液系列质量浓度

序号	元素	单位	标准系列质量浓度							
			系列 1	系列 2	系列 3	系列 4	系列 5	系列 6	系列 7	系列 8
1	锂	μg/L	0	10	20	40	80	120	160	200
2	铈	μg/L	0	10	20	40	80	120	160	200
3	锡	μg/L	0	1	2	4	8	12	16	20
4	铋	μg/L	0	0.2	0.5	1	2	3	4	5

B.2 内标元素使用液参考浓度。

由于不同仪器采用的蠕动泵内径有所不同,当在线加入内标时,需考虑使内标元素在样液中的浓度,样液混合后的内标元素参考浓度范围为50 μg/L~200 μg/L,低质量数元素可以适当提高使用液浓度。
